

X線分析法による文化財の材質研究第3報分析精度の向上に関して

著者	江本 義理
雑誌名	保存科学
号	2
ページ	27-35
発行年	1966-03-30
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00003194/



X線分析法による文化財の材質研究

第3報 分析精度の向上に関して

江 本 義 理

緒 言

前報^{*}においてX線分析特に蛍光X線分析法が、文化財の材質研究の非破壊分析法としてうってつけの方法であることを述べた。すなわち、材質的にも、形状から言っても広範囲な分析対象である文化財の材質研究において、定性分析は、非破壊的に測定が可能であり、有機質でない限り、容易に出来るようになった。

現在使用している蛍光X線分析装置の大型試料台は 2.5×3.5 cmの面積を照射して測定するようになっているが、この方法によれば幾分表面的ではあるが、その範囲の平均的な組成が分析出来るわけで、剥落片や小破片、ドリルで小孔をあけた時の切粉や、小部分を削ったりして分析を行なうよりは実質をよく表わすと云えよう。又照射面積は2 mm程度にまでマスクなどで絞ることが出来るので、象簞の細かな部分の分析も可能で、他の部分の影響を受けることなく精度も向上する。試料の形や、表面状態をよく検討した上でその都度測定方法を選んでいく。

最近、藤田美術館の花蝶蒔絵挾帙（平安時代、国宝、昭32年指定）（写真1）について調査する機会を得、蒔絵の部分の分析を行なった。その結果従来、金銀蒔絵と云われていたものが金と白鍍（錫）であることが判明し、平安時代に於ける材質的な新事実を明らかにすることが出来た。奈良時代から金銀平文と並んで白鍍平文が使われていたと信じられていたが、今回白鍍の平研出蒔絵の存在が確認され、更に今後多くの試料について分析を行なえば白鍍平文や平研出蒔絵の確認や、出現時期の決定などの技術的な新事実を究明出来るものと期待している。従来古い漆工品の平文、蒔絵の如き細かいものについては分析の方法がなく、外観と技法的に見て材質を推定していたようである。

また室町時代の円形と八稜の二つの鏡箱¹⁾の覆輪が、材質は両者とも錫であるが、八稜の金具は幾分色が白く、光沢があり、腐食がかなり見られるのに対し、円形の方は黒味がかかり、光沢も鈍く、腐食は余り受けていない、この差がどんな材質の差から来るものかを調査する目的で蛍光X線分析を行なった結果、八稜の白色の方は少量の鉛の入った錫の合金であり、円形の黒い方はかなりの鉛が入っている錫の合金であることが判った。

新たに錫と鉛とを配合して作った数個の標準試料と比較、計算した結果、八稜の白色の方は10 %位の鉛を含有し、円形の黒っぽい金具は鉛の含有量は40 %程度であった。

又八稜の鏡箱の覆輪の腐食した部分は、ふくれを生じていたり、内側が深くえぐれたよう

* 美術研究 第220号（1962）p.23 所載の「古文化財材質調査における蛍光X線分析法の応用」を「X線分析法による文化財の材質研究」第1報とし、

保存科学 第1号（1964）p.29 所載の「X線分析法による文化財の材質研究」を第2報とする。

1) 熱田神宮蔵 松竹双鶴文円鏡の桐鳳凰蒔絵鏡箱及び同八稜鏡の蓬萊蒔絵鏡箱。重文 昭32年。

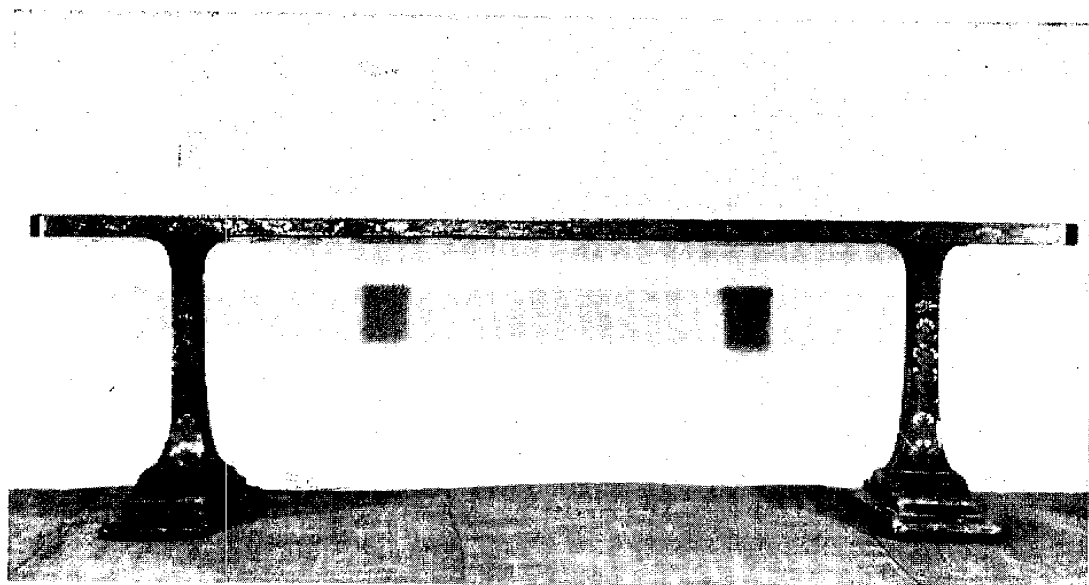


写真1 花 蝶 蒔 絵 挟 軾

(平安時代 藤田美術館蔵 長: 89.4 cm 高: 26 cm)

になっていて、穴のあいた部分もあった。内側の木部と接着されていた部分には、糊か膠のような接着剤が附着しており、その下には白っぽい茶色の粉状の部分、更にその下には金属部分に接して黒褐色の粉状の腐食生成物が附着していた。

腐食部分を見て、はじめこれが錫ペスト²⁾かとも思ったが、日本では一寸考えられないのでそれぞれの粉を少量かき取って、X線回析分析を行なった。その結果は錫の酸化物であり黒褐色の粉の部分の主成分は酸化第一錫(SnO)で他に金属本体の β 錫と少量の酸化第二錫(SnO_2)を含み、茶色の粉の部分は酸化第一錫が更に酸化の進んだ酸化第二錫になったものが主成分で、酸化第一錫は少量混っている程度であった。

円形と八稜の金具は、両者材質が異なり、それぞれ木部との接着剤が違っている。八稜の方は材質上の差と、接着剤の選択を誤ったため腐食が起り、進行したものとする。(このことに関しては更に検討中で別の機会にふれたい)

定量分析の問題点と定量方法

扱、定量分析を行う場合には定性分析ほど簡単ではない。蛍光X線強度と試料中の元素の存在量との間には必ずしも比例関係が成り立たないのである。すなわち自記記録された成分元素の特性蛍光X線のスペクトル強度(ピークの大きさ)を較べただけでは含有量の多少も正確には判らない。試料中の各成分元素の特性X線の強度はX線管球の印加電圧、分光器の幾何学的条件や、検出器の統計的変動などで変化する。したがって分析精度の誤差の原因は、

1) これらの装置に起因するものと、2) 試料の状態、すなわち、試料の不均一、表面の凹凸、表面のあらさ、粉状のものなら粒子のあらさ、3) 試料中の共存元素相互間の影響である吸収と強め(マトリックス効果)がある。このうち最も厄介なものは3)のマトリックス効果である。

マトリックス効果は、吸収効果と強め又は励起効果とあり、吸収効果は試料内部で発生した蛍光X線が試料表面に出るまでに、種々の元素により吸収を受ける。このため測定元素以外の共存元素が変化しても蛍光X線の強度は変化する。又励起効果は、試料に一次X線が照

射されると、試料のすべての元素は励起され、おのこの蛍光X線を放射する、このうち波長の短い蛍光X線はそれよりも吸収端波長の長い元素を励起することが出来るから、波長の長い元素は波長の短い元素の含有量に依存することになり、強度と含有量の関係は成立せず、強度は異常に増加する。

これらの効果に関しては、吸収パラメーターを用いた補正式を理論的に導き出す方法や多くの実測値から経験的に補正曲線を作成する方法などが試みられている。

定量分析の方法として、蛍光X線強度の測定から補正式を用いて計算による絶対的測定があるが、非常に複雑であるため行われず、一般に標準試料との比較によって行われる。化学分析または他の方法で含有量をあらかじめ測定してある試料を数点～十数点作って、これらについてX線強度または強度比と含有量との関係を表わす検量線を作成しておき、未知試料の測定値がこの検量線のどの含有量に相当するかを決める方法である。標準と未知とは、できるだけ組成が似ていること、作成方法、履歴が同じであることが必要である。

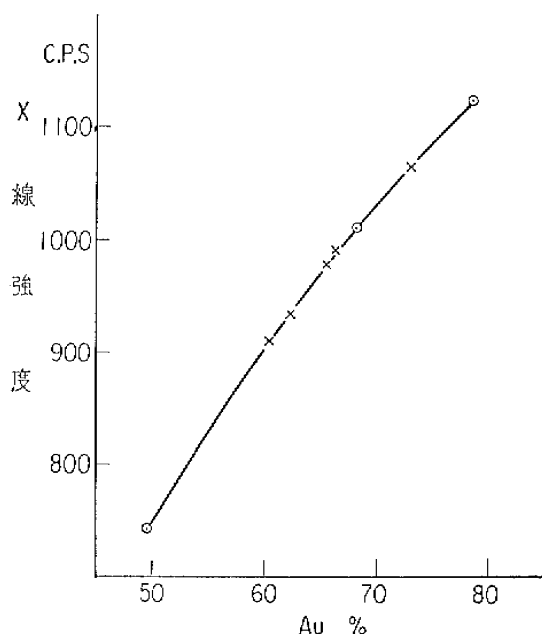
その他、定量法には内部標準法、希釈法などあるが非破壊的方法を原則とする文化財に対しては使うことが出来ない。

定量分析の例

文化財に対する定量分析として、先づ手始めに成分的に簡単な二成分系の合金で、従来材質的にも知られていない金銀製品について行なった。

1) 小判の金位の決定

江戸時代の小判5点について金位を分析した。墨書、刻印などをよけてなるべく平らな所を選んで、6mm角の孔をあけた純銅板をマスクとして照射面積を一定とし、金の含有量50～80%の間、3個の金銀合金の標準試料を使ってX線強度と含有量との関係を示す検量線



○—○ 標準試料による検量線
× 小判の測定値

第1図 小判の金の定量

を書き(第1図)金の定量を行なった。結果を第1表に示す。

これは日本銀行標本室が小判の金位に科学的検討を加えるために予備実験を行なったもので、改めて年代順に系統的に測定を行なうことになっている。

第1表 小判の金の定量分析結果

試料	時代	測定値 (Au %)
1. 元文小判	元文元年 (1736)	62.4
2. 文政小判	文政2年 (1819)	60.6
3. 天保小判	天保8年 (1837)	65.8
4. 安政小判	安政6年 (1859)	66.4
5. 万延小判	万延元年 (1860)	73.2

X線条件 Pt-Target, 40 kVP-29 mA, LiF,
S. C. Fixed Counts 256,000, Cu 6 mm² マスク使用 分析線 Au-L α

2) 金張の金銀の定量

出土耳飾や劔の金張の小破片（写真2）などについて金の定量を行なった。金、銀の混合比の異なる金銀合金の標準試料を15点作成し、それらの含有量とX線強度比から検量線を作り、金及び銀の定量を行なった結果が第2表である。

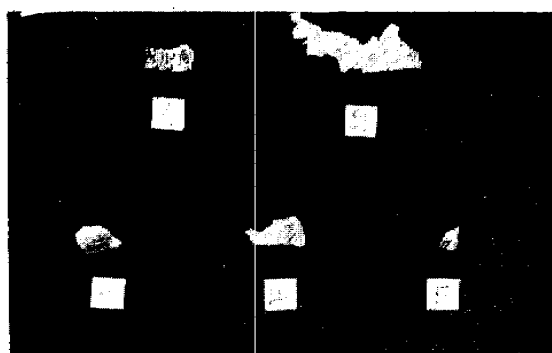


写真2 金張破片試料

それぞれ大きさに従って、2～6mm 角の孔をあけた銅板をマスクに使用して測定を行なった。又定性チャートには金、銀の外に銅が検出されているので、100%に不足の分は銅が含まれていると考えられる。

第2表 金張の定量分析結果

試料	時代	採取地	金 (Au)		銀 (Ag)	
			I/I ₀	%	I/I ₀	%
1. 金張破片1. (劔装飾)	古墳時代	朝鮮 昌寧	88.8	81.7	1.1	2.5
2. 2. (耳飾)	〃	宮崎県 平津陵	74.2	64.8	4.6	8.7
3. 3. (〃)	〃	静岡県 清水公園	63.0	52.8	7.4	13.5
4. 4. (〃)	〃	宮崎県 平津陵	57.9	47.5	21.7	33.8
5. 金平文	平安時代	当麻寺・曼荼羅厨子	95.1	91.0		

X線条件 W-Target Au: Au-L α , 34 kVP-29 mA, LiF, S. C, Fixed Counts: 256,000

Ag: Ag-K α , 39 kVP-28 mA, 〃 〃 〃 128,000

3) 銀貨の銀、銅の定量

イラン・ササン王朝時代の銀貨の試料28個（写真3）を東京大学、東洋文化研究所、深井晋司氏より測定のため拝借することが出来たので、それらについて銀及び銅の定量を行なった。測定法は後に述べる回転法を用いて、精度の向上に努めた。マスクは亜鉛を用いた。検量線（第2図）及結果を第3表に示す。銅の定量は25%以下に少しバラッキがあったのでその部分を別の検量線を作りそれによって定量を行なった。

これらの試料は定性分析では銀、銅の他に鉛が検出されており、また試料の表面はさびや凹凸の他、破れたり、孔のあいたものがあり、それらの誤差も加わって分析値の合計が100%にならないと考える。

試料の数も少なく、年代の範囲も狭いので年代や地域的特色をつかむ事は出来ないが、その時代の銀で作ったもので、銅は意識して混ぜたものではなく不純物として混入したものであるのではないと思われる。

分析誤差に関して

以上定量分析に関する一般的なことと、分析例についてふれたが、文化財なるが故に、非破壊的という制約を受けるため、大きな誤差の原因となる問題がある。それは前述の試料の表面状態である。普通の定量分析では、できる限り精度を上げるように、金属なら表面は平らに削って、エメリーペーパーで磨いたり、粉末なら300～400メッシュに粒度をそろえたりするが、文化財に対しては全然そのような前処理はできないので、表面の凹凸やさびが精

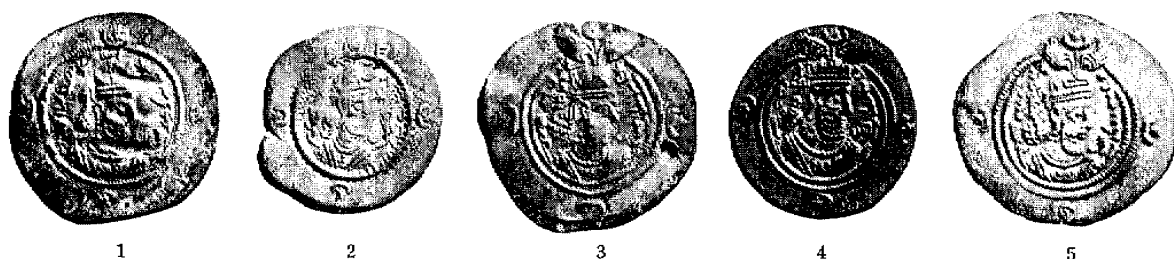


写真3 ササン王朝時代の銀貨（直径3～3.5 cm 位のものが多い）

1. Hormazd IV. 2. Bahram V. 3～5. Khusrau II

第3表 ササン王朝時代の銀貨の分析結果

No.	銀貨に刻まれた王名および年代		銀(Ag)		銅(Cu)		合計
			I/I ₀	Ag %	I/I ₀	Cu	
1	Kobad I	488-531 A. D.	88.99	90.5	12.85	3.2	93.7
2	Khusrau I	30 年 561 A. D.	87.89	89.5	12.16	3.0	92.5
3	Hormazd IV	9 年 587 A. D.	81.76	84.0	6.04	1.5	85.5
4	◇	579-590 A. D.	92.47	93.5	4.94	1.2	94.7
5	◇	◇	87.04	88.8	7.62	1.9	90.7
6	Bahram V	579-591 A. D.	89.34	91.0	8.82	2.2	93.2
7	◇	◇	90.47	91.7	3.13	0.8	92.5
8	Khusrau II	5 年 594 A. D.	89.03	90.5	7.11	1.8	92.3
9	◇	8 年 597 A. D.	87.35	89.1	4.61	1.2	90.3
10	◇	11 年 600 A. D.	88.20	89.8	7.00	1.8	91.6
11	◇	◇	89.05	90.5	4.91	1.2	91.7
12	◇	◇	84.48	86.5	6.56	1.7	88.2
13	◇	25 年 614 A. D.	85.70	87.7	12.21	3.2	90.9
14	◇	590-628 A. D.	90.51	92.0	11.52	2.9	94.9
15	◇	◇	88.28	90.0	3.89	1.0	91.0
16	◇	◇	85.27	87.3	9.67	2.5	89.8
17	◇	◇	90.74	93.0	8.30	2.1	95.1
18	◇	◇	87.84	89.5	11.40	2.9	92.4
19	◇	◇	90.74	92.2	8.91	2.2	94.4
20	◇	◇	82.84	85.1	8.91	2.2	87.3
21	◇	◇	84.77	86.7	13.07	3.3	90.0
22	不詳	687 A. D.	80.13	82.5	14.85	3.7	86.2
23	◇	不詳	84.99	87.0	3.04	0.8	87.8
24	◇	◇	89.68	91.2	14.85	3.7	94.9
25	◇	◇	88.50	90.2	8.94	2.2	92.4
26	◇	◇	85.40	87.5	3.24	0.8	88.3
27	◇	◇	90.74	92.2	8.91	2.2	94.4
28	◇	◇	86.28	88.2	5.41	1.4	89.6

度に響いてくる。このように非破壊的方法による定量分析は多くの障害があり、無理な場合が起り得るが、材質研究にはどうしても定量分析が必要であるので、文化財の非破壊的定量分析にはどの位の誤差が入って来る可能性があるかを、それぞれの原因について検討する目的で実験を行なった。

今回は表面の凹凸によって生ずる誤差を検討した。すなわち表面に凹凸があると、照射した一次X線が試料表面の全面

にあらず、凹凸の陰になってそこからは蛍光X線が放射されず、また切角一次X線が照射されて、蛍光X線が放射されても蛍光X線を検出する方向から見て、凹凸が障害になってさえぎられて蛍光X線が取出されない場合があり、それだけX線強度が減少するわけである。また凹凸のとび出した所はX線の強度が増加し、真の値より大きな値を与えることにもなる。事実凹凸のある試料は、試料を置く方向を変えたり、位置を少しずらせた場合測定値が変わってくる。また以前簡単な実験で、均一と思われる試料なら凹凸

の面を照射面積を広くとるよりも照射面積が小さくても平らな面に限って照射面積を絞って測定した方が誤差が小さい結果が出ている。

精度向上の一つの試み—試料回転法

この誤差を出来る限り少なくするためには、試料を回転しながら測定すれば、凹凸は平均化され、精度は向上すると考え、試料を回転しながら測定する方法をとった。

回転装置（写真4）：上下の円形枠の間に小スティールボールを詰め、上の枠を小型モーターで回転し、その枠に下面に穴をあけた試料支持枠を落し込んで、下から一次X線を照射

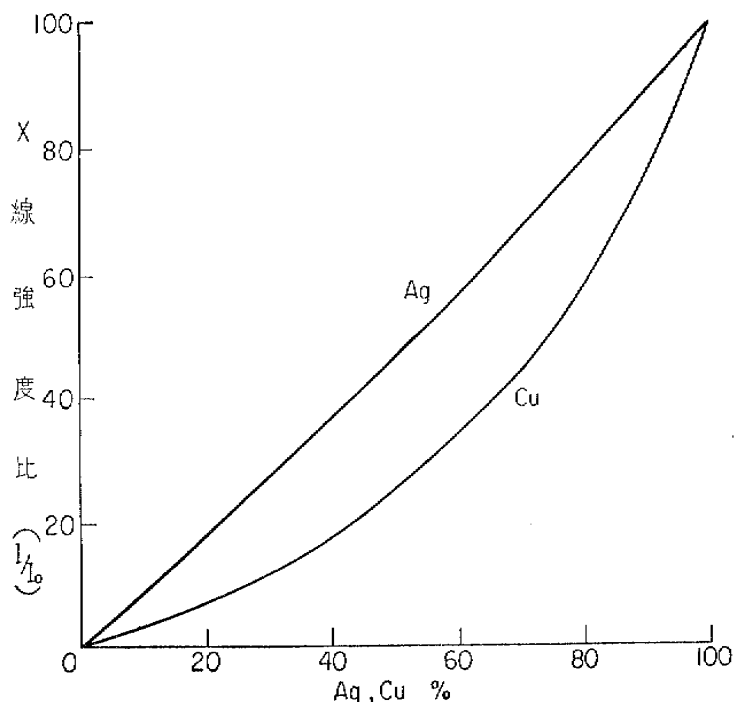
し、試料を回転しながら測定を行なうことができるようにした。

測定試料：（写真5）銅：90.12%，銀：9.88%の銅銀合金の直径4cm、厚さ0.5mmの円板に、写真のような、上下、左右に非対称の模様（梅花）を打出し、表面に凹凸をつけたものを用いた。

測定条件

X線装置：理学電機製 蛍光X線分析装置（大型試料台）対

第2図 銀—銅合金の検量線



Pt-Target, Cu: $\text{CuK}\alpha$, 25 kVP-10 mA, 256000

Ag: $\text{AgK}\alpha$, 40 kVP-10 mA, 256000

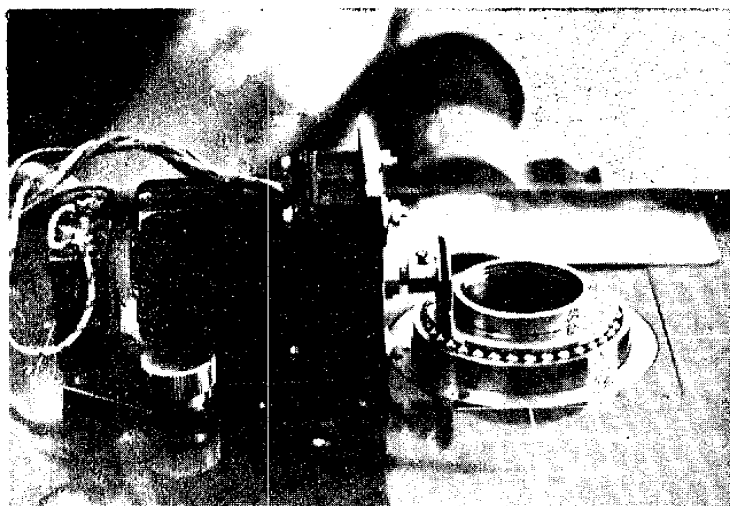


写真4 試料回転装置（試料台面は45度傾いている）

陰極—白金。分光結晶—弗化リチウム，検出器—シンチレーションカウンタ。

条件：銅に対しては分析線は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い，25 kVP—30 mA，定数計数：32000 カウント，銀に対しては分析線は $\text{AgK}\alpha$ 線を用い，40 kVP—10 mA，定数計数：256000 カウント。

測定は 1) 試料を回転 (100回/分) しながら測定した場合と，2) 回転しないで，試料を置く方向を一回毎に 45 度ずつ方向を変えて測定して一回転し，各方向で測定した値と，それらの平均値とを比較した。測定はそれぞれ 3 回ずつ行ない，誤差計算³⁾を行なった。電源の変動による X 線の変動を考慮して純銅，純銀をインディケータとして測定毎に間にはさんで測定を行なった。

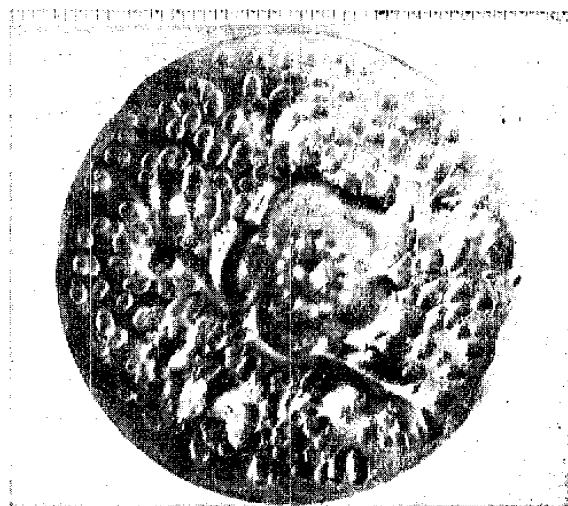
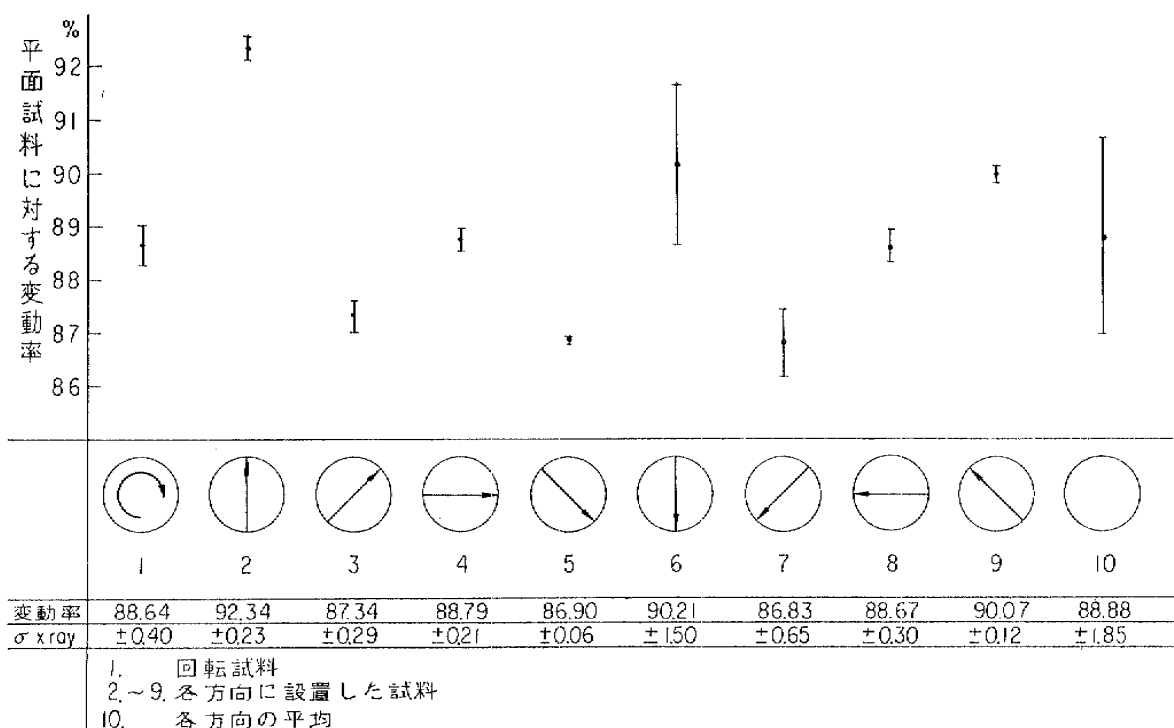


写真5 試料板

各測定値は同じ方法で純金属の X 線強度を 100 とした相対強度比 I/I_0 で表わし，さらに試料板と同質の平らな板で行なった測定の X 線強度比を 100 とした場合の各強度比との変動率を計算した。

銅に対する結果は第 3 図の如く回転した場合と，各方向の平均値とはよく一致し，また回転した場合の標準偏差 (X 線強度に対する) σ は，方向を種々変えて測定した平均値の偏差の 4 分の 1 以下になり，0.4 % であった。尚平面試料と凹凸ある試料との測定値を重量百分率 (%) に換算した両者の差は約 5 % である，従ってこの表面に凹凸のある試料を螢光 X

第3図 試料回転法の効果



線分析により、試料回転法で定量した際の測定精度は存在量の 5.5%であった。図で見るように回転せずに任意に置いて測定した場合にはもっと大きな差が出たり、偏差も大きく、確からしさが小さい場合が多い。このように試料を回転することにより精度を向上することが出来るので、小型の試料は回転して測定することが必要である。

結論として表面の状態による誤差は表面の凹凸、粗さ、さびなど非常に難しい問題であるが、それらの測定精度に与える影響がどの位のものを検討し、少しでも精度を向上させる一つの試みとして、先づ表面の凹凸をとり上げて実験を行い、今回は約 5%の差と云う値を得た。普通の分析の概念からすれば大きな値であり、他にさびの影響も加われば更にこの値は大きくなるであろうが、大体の数値の見当をつけることが出来たわけでこういう必然的な誤差が入ってくることを考慮して非破壊的方法の分析値を扱って行くべきであろう。

結 語

文化財の試料はそれが僅かでも非常に貴重であるから、種々の角度から検討して、如何にしてより多くの知見が得られるかとその方法を探し出すのに努力をしている。適当にサンプリングをして、唯分析をして欲しいと持って来られても、結果についての解析の時、試料をとった時の周囲の状況とか、どんな部分を取ったのかにより解釈の仕方が違って来るのでサンプリングは自身で行ないたいものである。そして分析法から結果の考察まで慎重に扱って欲しい。元素なり化合物がその存在する状態、結合状態まで詳しく検討してからでないと同じような分析値が出て A と B とが同じであるとは簡単に云いきれない場合がある。

このように文化財の材質研究は難しいものなので、数字に余り神経質にならず、その誤差範囲をおさえておけば半定量分析でも十分に役に立つと考える。材質不詳のものが多い現段階では、数多くのデータが必要である。それが第一段階であり半定量な論議でも文化財の材質や技法的な疑問を充分解明出来るものが多いと考える。それと併行して今後分析精度の向上に努めて行きたい。

終りに、測定の一部は理学電機株式会社の研究部の装置を借用して行なったもので、当時種々御教示、お世話になった現アグネ技術センターの長崎誠三氏、現理学電機工業株式会社の新井智也氏に厚く御礼申上げ、分析試料を拝借した、東大東洋文化研究所、深井晋司氏、東京国立博物館・三木文雄氏の方々に謝意を表する次第である。

化 学 研 究 室

- 2) 白色錫 (β 錫) ⇄ 灰色粉状錫 (α 錫)
 正方晶系 遷移点 $13.2^\circ \pm 0.1^\circ$ 無晶系

上記の錫の無晶系変態は北ドイツや北方ロシアなどで冬期錫器が突然腫物様の突起ができ、これが各部に伝染して全体が崩壊して灰色の粉末になる現象が、19 世紀の半ば頃から学者の注意を引いていた。殊に博物館に陳列してあった古代錫器がしばしばこの害に遭ったため錫の博物館病又は錫ペストと呼ばれた。

この変態の遷移速度は常温附近では非常に小さいためこの遷移点下でも白色錫は安定に存在するが、温度降下に從って増加し、 -30° 辺から急激に大きくなり -48° で最大となりその温度附近で一度灰色錫 (α 錫) の萌芽が生じると変化は急速に進み忽ち全体が灰色粉末になってしまう。(柴田雄次著 無機化学Ⅱ 岩波全書)

- 3) 誤差計算は、X 線強度の標準偏差 σ は $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}}$ で計算を行なった。
 4) しかし、普通の X 線分析に於ても、試料の不均一から来る X 線測定の偏差の範囲は 0.1~10.0 % と云われている。

X線測定の偏差の原因となる各種因子の影響（含有量が1%以上の場合）L. S. Birksによる。

偏 差 の 要 因	普 通 の 範 囲	適 正 値
X線の電源の変動	0.2	0.2
管電圧, 管電流の設定	0.2~0.8	0.3
X線のピークに分光計を設置すること	0.1~1.0	0.3
検出器の統計	0.1~3.0	0.5
含有量の推定	0.1~2.0	0.5
試料の不均一	0.1~10.0	0.5

Résumé

Yoshimichi EMOTO: A study of ancient cultural properties by X-ray analysis.

III. [On the improvement of analytical precision.

When we make a study of the composition of the materials of cultural property, non-destructive application of qualitative analysis by X-ray fluorescence is regarded as the most suitable method.

As a recent example, it has been discovered that materials of "Maki-e" on the surface of a lacquered wooden arm-rest of the Heian Period are gold and tin despite customary belief that they are gold and silver. Research by this method has been conducted also on material and corrosion of the mouth-rim covers of a mirror-box of the Muromachi Period.

On the other hand, quantitative analysis is much affected by errors due to unevenness and rust, when using a non-destructive method. Examining the approximate range of errors caused by unevenness, we tried the specimen-rotation method, with the purpose of further improvement of precision.

As for the specimens which have an even surface, we determined quantitatively the content of gold and silver in broken pieces which were detached from some excavated objects and "Koban", gold coins, of the Edo Period. On the other hand, objects with uneven surfaces of gold and copper components in silver coins of the Sassanian Dynasty of Iran were analyzed also quantitatively by the rotation method.

Chemical section.